

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-507879

第3部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)9月8日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z	7003-4G	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-500327
(86)(22)出願日 平成4年(1992)5月22日
(85)翻訳文提出日 平成5年(1993)11月24日
(86)国際出願番号 PCT/US92/04350
(87)国際公開番号 WO92/20622
(87)国際公開日 平成4年(1992)11月26日
(31)優先権主張番号 705, 310
(32)優先日 1991年5月24日
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), CA, JP

(71)出願人 マサチューセッツ・インステチュート・オブ・テクノロジー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02139, ケンブリッジ, カールトン・ストリート 28 ルーム イー32-300
(72)発明者 ハワード, ジャック・ビー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01890, ウィンチェスター, セントラル・ストリート 24
(72)発明者 マッキンノン, ジェイ・トーマス
アメリカ合衆国コロラド州80304, ボウルダー, ドゥーイ・アベニュー 6035
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54)【発明の名称】 フルレン類を製造するための方法

(57)【要約】

火炎中でフルレン類を合成するための方法が提供される。フルレン類は、炭素含有化合物を火炎中で燃焼させ、凝縮物を収集することにより製造される。凝縮物は、所望のフルレン類を含有する。フルレン収率は、最適化することができ、フルレン組成は、選択的に変化させることができる。フルレン収率および組成は、火炎条件およびパラメータ、例えば、C/O比、圧力、温度、滞留時間、希釈剤濃度およびガス速度を選択的に制御することにより、決定される。

請求の範囲

1. 火災中、炭素含有化合物を燃焼し、フルレンを含有する生成炭化物を収集することを含むフルレン類を製造するための方法。
2. 火災条件がフルレン類の生産を最大にするように選択された火災中、炭素含有化合物を燃焼し、最適な量のフルレン類を含有する炭化物を収集することを含むフルレン類の製造方法。
3. 火災条件が所望のフルレン組成を与えるように選択された火災中、炭素含有化合物を燃焼し、特定のフルレン組成を有するフルレン類を含有する炭化物を収集することを含むフルレン類を製造するための方法。
4. 火災中、炭素含有化合物を燃焼し、フルレンを含有する炭化物を収集することを含み、室圧が実質的に大気圧であり、火災条件がフルレン収率および組成を最適化するように制御されるフルレン類を製造するための方法。
5. 前記火災条件が、C/O比、圧力、希釈剤濃度、温度、滞留時間およびガス速度を含む群から選択されるパラメータの一以上を制御することにより設定される請求項2、3または4に記載の方法。
6. フルレン収率を最適化するように調整されたC/O比、C/H比、圧力、希釈剤濃度、温度、滞留時間およびガス速度を有する安定な火災を達成し；
安定な火災中で達成される条件下で燃料を、この燃料はフルレン類を生成するものであれば、いかなる炭素含有化合物であってもよい、主火災燃焼反応が本質的に完了するように選択されたポスト火災域で前記火災に導入し；さらに、フルレン類を含有する炭化物を収集する、各工程を含むフルレン類の製造方法。
7. エネルギーが、外部エネルギー源から火災に加えられる請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
8. フルレン生産の向上、あるいは、フルレン類の特性の向上のために、添加剤が火災中に導入される請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
9. 前記添加剤が、ハロゲン類およびアルカリ土類金属、アルカリ金属ならびに鉄を含む群から選択される請求項8に記載の方法。
10. 炭化物が、火災の束末から収集される請求項1、2、3、4または6に記載の方法。

26. 前記炭素含有化合物が、ベンゼンである請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
27. 前記希釈剤が、アルゴンである請求項5に記載の方法。
28. C/O比が、0.5より大きい請求項5に記載の方法。
29. C/O比が、実質的に、0.72~1.07の範囲である請求項5に記載の方法。
30. アルゴン希釈剤のモル％が、実質的に、0~40の範囲である請求項5に記載の方法。
31. パーナにおけるガス速度が、実質的に、14~75 cm/sの範囲である請求項5に記載の方法。
32. 室圧が、実質的に、1.60~13.35 kPaの範囲である請求項5に記載の方法。
33. 前記炭化物内に含有されるフルレン類が、従来の精製技術を用いて、純粋な形態で得られる請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
34. 前記従来の精製技術が、溶剤抽出、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、昇華および蒸留を含む請求項33に記載の方法。
35. フルレン類の収率が、全炭質量の0.003~7%の範囲である請求項1、2または3に記載の方法。
36. 前記フルレン類の収率が、燃料炭素の0.002~0.24%の範囲である請求項1、2または3に記載の方法。
37. 前記火災が、層流または乱流である請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
38. 酸素または酸素リッチな空気供給を用いることにより、前記C/O比が、一部制御される請求項5に記載の方法。

11. 前記炭化物が、バーナー室の内部表面から収集される請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
12. 前記炭化物が、火災内部から収集される請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
13. ブローブで炭化物を取り出し、前記炭化物をトラップに収集することにより、前記炭化物が火災内部から収集される請求項12に記載の方法。
14. 前記炭化物が、冷媒または化学的な急冷剤を火災に注入することにより、火災から収集され、それにより、前記炭化物が凝縮し、火災中、収集点に運ばれる請求項12に記載の方法。
15. C₇₀/C₆₀比が、実質的に、0.28~5.7の範囲である請求項3に記載の方法。
16. 圧力が、減圧である請求項1、2、3または6に記載の方法。
17. 室圧を低下させて、燃料のフルレン類への転化率を向上させる請求項1、2、3または6に記載の方法。
18. 火災温度を高くして、燃料のフルレン類への転化率を向上させる請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
19. 前記火災温度が、実質的に、1400 K~3000 Kの範囲である請求項18に記載の方法。
20. C/O比を高くして、燃料のフルレン類への転化率を向上させる請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
21. 前記火災が、爆生成火災である請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
22. 前記火災が、爆を生成しない火災である請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
23. 前記炭素含有化合物が、いずれかの炭化水素である請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
24. 前記炭素含有化合物が、化石燃料およびそれから誘導された生成物である請求項1、2、3、4または6に記載の方法。
25. 前記炭素含有化合物が、バイオマス燃料およびそれから誘導された生成物である請求項1、2、3、4または6に記載の方法。

明細書

フルレン類を製造するための方法

発明の背景

本発明は、バックインスターフルレン類(Buckminsterfullerenes)またはフルレン類として公知の閉鎖カゴ形炭素分子に関するものである。

フルレン類は、最初、Kroto et al.により、グラファイトのレーザ放射によって生成する炭素蒸気中で報告された[Nature 318, 162-164 (1985)]。フルレンC₆₀は、20個の6員環と12個の5員環を含み、サッカーボール状の外殻を有する閉鎖カゴ形炭素構造物である。これらの化合物は、2つの公知の形態、グラファイトとダイヤモンド以外の炭素の新しい類を表すので、科学的な関心を集めている。

フルレン類は、多くの重要な用途を有する。その構造中に金属カチオンを包摂する能力は、工業的なプロセスにおいて、触媒として使用できることを示唆する。カリウムフルレンC₆₀は、T_gが1 Kである超伝導体である。フルレンC₆₀表面は、化学反応、例えば、水素化およびフッ素化を受けやすい。フッ素化されたフルレン類は、良好な溶剤として期待されている。

フルレン類の実用性は、安価で、効率的な方法により、その材料を大量に製造できないことにより阻害され、十分に発揮されていない。最近、C₆₀およびC₇₀フルレン類は、抵抗加熱によるグラファイトの炭化により、大量に製造されるようになった[Krautacher et al. Nature 367, 314-318 (1994)]。爆生成炎(sso flag flame)中のフルレン類の形成は、これらの火災に対して、多くのデータが使用できるで、非常に有望である。爆生成炎中に存在する水素は、フルレン類も含め多環芳香炭化水素(PAH)として知られる芳香族構造物形成しやすいとされている。Gerberdt et al.は、火災中、フルレン類と同じ分子量を有する全ての炭素のイオン類を検出した[Chem. Phys. Lett. 137, 304-314 (1987)]。火災中における中性種の存在は、未だ、明確には、確立されていない。

発明の概要

本発明の目的は、火災中において、フルレン類を合成するための方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、燃料炭素のフルレンへの転化を最適化するための方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、フルレン組成

を選択的に炭化させるための手段を提供することである。フルレン組成とは、異なる分子量と化学構造とを有するフルレン類の相対的な収率を意味する。

本発明の一つの態様においては、フルレン類は、炭素含有化合物を火炎中で燃焼し、その火炎の炭化物 (condensibles) を収集することにより、製造される。炭化物は、フルレン類を含有する。

本発明のもう一つの態様においては、フルレン類は、炭素含有化合物を火炎中で燃焼し、その炭化物を収集することにより、製造される。火炎条件は、フルレン収率が最適化されるように選択される。炭化物は、フルレン類を含有する。

本発明のさらにもう一つの態様においては、フルレン類は、炭素含有化合物を火炎中で燃焼し、その炭化物を収集することにより、製造される。火炎条件は、フルレン組成を選択的に炭化させることができるように、選択される。

炭化物は、それのみ、または、煤が存在する場合には、煤とともに収集することができる。炭化物または煤は、火炎の末端から、火炎の内部から、あるいは、燃焼中に付着するバーナチャンパの内部表面から収集することができる。炭化物は、プローブまたはパイプで炭化物を取り出し、その流れをトラップに導くことにより、火炎内部から収集することができる。大きなスケールでの操作においては、パイプは、水ジャケットで冷却することもでき、冷却速度を制御する手段を具備する。

好ましい実施態様においては、火炎条件は、C/O比、室圧 (chamber pressure)、火炎中の停留時間、希釈濃度およびガス速度を制御することにより、設定される。アルゴンは、好ましい希釈剤である。燃料のフルレン転化は、高温になる程、室圧が低下する程、C/O比が増大する程、増大する。フルレン収率および組成は、火炎中の停留時間に依存して炭化する。しかし、その効果は、基調ではない。

本発明のもう一つの実施態様においては、火炎温度を上昇させ、それにより、フルレン収率を上昇させるために、外部エネルギー源から、火炎にさらにエネルギーが供給される。好ましいエネルギー源としては、入力流の電気抵抗加熱、マイクロウェーブ加熱、放電加熱および向流加熱 (countercurrent heating) が挙げられる。火炎温度は、実質的に、1400 K ~ 3000 K の範囲である。

その他の実施態様において、添加物を火炎に含ませることができる。添加物、

例えば、ハロゲン類は、火炎中の有効水素の量を低下させることにより、燃料のフルレンへの転化を増大させるために使用することができる。添加物、例えば、アルカリ土類金属類、アルカリ金属類および鉄は、フルレンの性質を変えるために火炎に含ませることができる。特に、カリウムは、フルレンに添加され、超伝導化合物を生成することができる。

その他の好ましい実施態様において、室圧は、減圧である。火炎は、燃焼生成物であってもよく、煤を生成しない火炎であってもよい。火炎は、層流であってもよく、乱流であってもよい。燃料は、いずれかの炭化水素、化石燃料、バイオマス燃料、または、これらから誘導される生成物である。C/O比は、0.5よりも大きく、好ましくは、実質的に、0.72 ~ 1.07 の範囲内であり、希釈剤濃度は、実質的に、0 ~ 40 mol% の範囲内であり、さらに、ガス速度は、工業的なスケールでは、さらに速くすることもできるが、実質的に、14 ~ 75 cm/s の範囲内である。フルレン類の収率は、実質的に、全炭質量の 0.003 ~ 7% の範囲内である。フルレン類の収率は、実質的に、燃料炭素の 0.002 ~ 0.24% の範囲内である。

本発明のもう一つの態様において、室圧は、大気圧または大気圧近傍に維持され、火炎条件は、フルレン収率を最大にし、所望のフルレン組成を得るように制御される。

さらなる柔軟性を付与するために、安定な火炎は、フルレン収率を最適化するように調整されたC/O比、C/H比、圧力、希釈剤濃度、温度、停留時間およびガス速度で調整することができる。燃料は、主火炎燃焼が本質的に完了する選択されたポスト火炎域で火炎に導入される。燃料は、安定な火炎中で生成される条件下で、フルレン類を生成するものであれば、いかなる炭素含有化合物であってもよい。炭化物は、収集され、この炭化物には、フルレン類が含まれる。このように、フルレン類が形成される条件は、火炎の安定性の要件によって支配されない。

フルレン類は、従来の精製技術を用いて精製することができる。フルレン類は、煤から溶剤抽出によって抽出することができる。抽出物は、さらに、精製することができ、異なるフルレン画分は、液体クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィ、超臨界流体クロマトグラフィ、昇華または蒸留技術を用いて、分離さ

れる。

図面の簡単な説明

図1は、火炎煤抽出物の電子顕微鏡マスペクトルである。

図2は、火炎煤抽出物の高性能液体クロマトグラムである。

図3は、C₆₀フルレンのUV-VIS (紫外-可視) スペクトルである。

図4は、C₆₀フルレンのUV-VIS スペクトルである。

好ましい実施態様の説明

本発明の方法に従えば、ベンゼン燃料は、火炎中で燃焼する。種々の範囲の条件下で、火炎から煤試料が収集され、従来の技術を用いて、フルレン含量および組成が分析される。

アルゴン希釈剤を有するベンゼンと酸素との予備混合層流火炎は、ウィンドウおよび目視用のフィードスルー (feed-through)、光学的な診断装置およびプローブを備えた低圧室内において、水冷バーナ上で安定化され、減圧ポンプに排気される。火炎は、それを通して、供給混合物が供給されるドリルカップバーナ (drilled copper burner) から前方に均一に安定したフラット70 mm径で安定化される。火炎は、熱遮蔽を付与する環状の煤を生成しない火炎により取り囲まれ、ほぼ、その内部の温度および煤の濃度が、バーナ表面からの距離または停留時間によってのみ変化する、ほぼ一次元のコアを与える。バーナは、以前は、煤の狭形成および成長の機構研究に使用されていたが、研究された火炎は、温度および化学組成についてのかなりのデータが使用できるタイプについてである。

以下の範囲におよむ種々の一連の条件下で火炎を生成させた、バーナ室圧1.60 ~ 1.3.35 kPa; 原子C/O比0.72 ~ 1.07; 希釈剤mol% 0 ~ 30; バーナ298 Kにおけるガス速度14 ~ 75 cm/s。各火炎は、1.6 ~ 2.8時間維持した。

種々の煤試料についての実験条件を図1に記載する。種々の煤試料についてのサンプリング技術は、表2に記載する。煤は、また、各実験後、バーナチャンパの内部表面からも収集した。煤試料は、また、火炎内のバーナからの所定距離においても、火炎の末端においても、室圧フィルターに結合された水晶のプローブ、減圧ポンプおよびガスモニターを用いて、火炎から取り出した。火炎温度およびガス組成情報を用いて、種々の火炎中、プローブで収集された煤質量およびガス

体積は、供給炭素の0.8 ~ 1.2%の範囲の煤収率に相当することが判明した。

種々の実験において収集される煤を分析するための方法は、以下に記載する通りに行われた。煤試料は、室温で超音波槽を用いてトルエンで抽出され、濃縮された。試料の一つからの相液は、蒸発乾固させて、質量分析計で分析した。典型的な電子衝撃 (EI) 質量スペクトルを図1に示す。373 K ~ 673 Kに加熱した直接挿入プローブは、試料を収集するために使用した。EI質量スペクトルは、C₆₀およびC₇₀について予想される同位体比に非常に近い同位体比を有するピークを示し、煤試料が、それぞれ、m/e 720および840における分子イオンと、m/e 360および420における二価荷電分子イオンとを有するC₆₀およびC₇₀の混合物を含有することを示した。この結論は、煤抽出物のKBrペレット試料についてのフーリエ変換赤外分光法によっても確認された。フルレンC₆₀およびC₇₀について以前に報告されたピークと一致するピークを含有するスペクトルが得られた。この分析の興味深い結果の一つは、C₇₀/C₆₀比が、フルレンの蒸気加熱グラファイト試料について報告されている比 (0.03 ~ 0.18) よりもはるかに大きかったことである。これらの差は、フルレン類の収率および組成についての条件を処理する重要な効果を強調するものである。

煤試料のトルエン抽出物は、分光光度計ダイオードアレイディテクター (DAD) に結合させた高性能液体クロマトグラフィで分離した。大きなPAHに有効であると証明されている分離スキームが使用された。トルエン抽出物についての典型的なHPLCクロマトグラムを図2に示す。分離は、オクタデシル結合シリカカラムを用いてメタノール-ジクロロメタン移動相で行った。吸収率は、236 ~ 500 nmの波長範囲にわたって吸収の和を与える。示された広いバンドDAD共鳴は、PAHについての質量に対しておおよそ比例する。示されたC-60およびC-70ピークは、それぞれ、C₆₀およびC₇₀フルレン類について公知のピークに非常に合致する紫外 (UV) スペクトルを与えた。a, b, cと表示したピークは、いずれの公知のPAHにも帰することのできないUVスペクトルを与えるが、構造的には、フルレン類に関連するようである。これらのサテライトピークの一以上は、普通、フルレン類を含有する煤抽出物のクロマトグラムに存在するものであった。

広いバンドの紫外-可視スペクトル (UV-VIS) スペクトルを得るために

は、煤抽出物のHPLC成分からの市販を蒸発により濃縮し、HPLC移動相をスペクトル等価のデカリンで置換した。C-80およびC-70ピークのUV-VISスペクトルは、分光光度計を用いて得られた。図3および図4に示したスペクトルは、それぞれ、J. Phys. Chem. H, 1130-1132(1970)。

C₈₀およびC₇₀であると考えられるHPLC成分のマススペクトルは、前述した装置および技術を用いて得られた。C-80ピークは、C₈₀フルレンの報告された全ての特性を有するマススペクトルを与えた。前記マススペクトルは、m/e 720に分子ベースピークを与え、水素の損失を示さず、m/e 360に著しい二価荷電分子イオンを有した。同様に、C-70ピークは、C₇₀について公表されたマススペクトルと非常に合致する特性を有するマススペクトルを与え、m/e 840に分子ベースピークを含有し、m/e 420に二価荷電分子イオンピークを与えた。したがって、UV-VISスペクトルによって示唆されるHPLCピークの同定は、マススペクトルにより確認される。HPLC法は、C₈₀およびC₇₀の重量検量を含めて、ついで、煤試料全てからのトルエン抽出物を分析するために使用した。

種々の試料についてのC₈₀+C₇₀の収率およびC₇₀/C₈₀比を表3に報告する。種々の火災条件下で生成するC₈₀+C₇₀の収率は、煤の質量の0.003~7%であり、これは、グラファイト気化からの1~14%と比較される。燃料炭素の0.24%または燃焼キログラムベンゼン当たりのC₈₀+C₇₀、2.3グラムに相当する最大の収率は、201atfの圧力、アルゴン10%でのC/O比0.995、298Kでのバーナのガス速度49.1cm/sで得られた。火災温度は、ほぼ1800Kであった。これらの結果と燃焼反応器をスケールアップする能力とを考えると、火災合成は、フルレン順製造用の興味をそそる別法である。

火災条件と最終フルレン収率および組成との間の関係は複雑である。煤の最終組成に影響を及ぼすファクターは、C/O比、高圧、希釈剤濃度、火災中の滞留時間、火災温度およびガス速度として特定される。一般に、温度が高い程、圧力が低い程、そして、C/O比が高い程、C₈₀+C₇₀収率が高いことが観察された。しかし、効果は単純ではない。

例えば、表3に報告された結果は、圧力を低下させると、C₈₀+C₇₀の収率が

増大することを示唆する。しかし、圧力を低下させるには、下限があり、それを越えると収率が低下する。低圧は、火災を通る質量の流速を低下させ、それにより、温度を低下させ、フルレン収率に好ましくない影響を与える。

同様に、理論的には、あらゆる炭化水素が、フルレン合成のための燃料源として使用可能である。しかし、あるものは、他のものよりも高温で燃焼し、あるものは、高いC/H比を有する。燃料の選択は、フルレン収率および組成に十分に影響を及ぼす。

試料は、バーナチャンバの異なる位置で収集したが、これは、火災中の滞留時間が異なることを表す。種々の滞留時間で、試料につき、種々のフルレン収率および組成が観察された。フルレン転化プロファイルは火災中の滞留時間の関数として一般化し、所望のフルレンの最適化された収率と組成とに相当する時間で候補物を選択的に収集することができる。

これらのパラメータが最終フルレン収率および組成に重要であり、フルレン類を効率よく合成するためには、フルレン製造を最大にする際に種々の処理パラメータの競争効果に注意を払う必要があることを認識すべきである。

種々の火災条件についてのC₇₀/C₈₀比は、グラファイト気化が0.02~0.18であるのに対して、0.26~5.7の範囲であった。最大C₈₀+C₇₀収率の上記条件についてのこの比は、0.86であった。火災条件を設定することにより、C₇₀の収率を増大させ、C₇₀/C₈₀比を制御する能力は、グラファイト気化技術とは著しく異なる。

フルレン類の最大収率は、非常に多量の煤を生成する火災では生じない。また、フルレン収率は、同様の変化が低い煤収率を生ずる条件下では、温度の上昇、圧力の低下とともに増大する。データ中のこれらの傾向は、煤のそれらと比較してフルレン類の形成および燃焼反応間の実質的な違いを反映するものである。

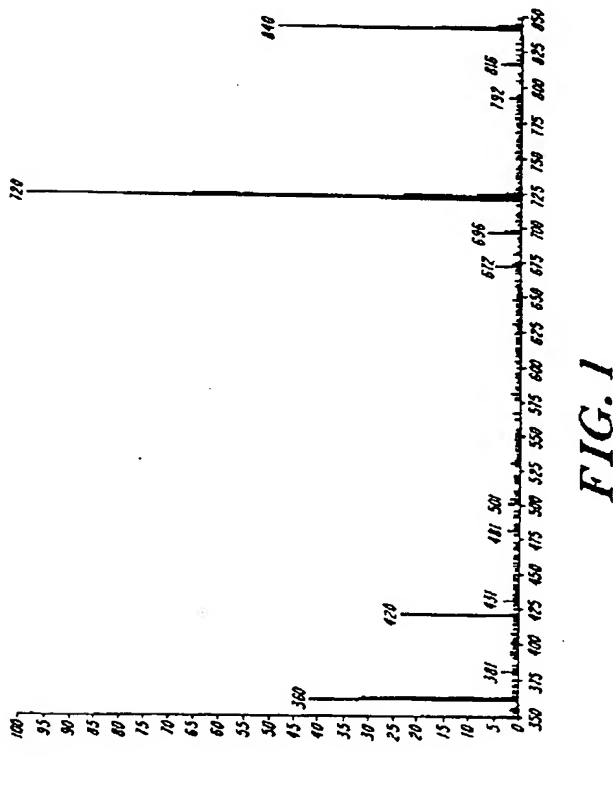
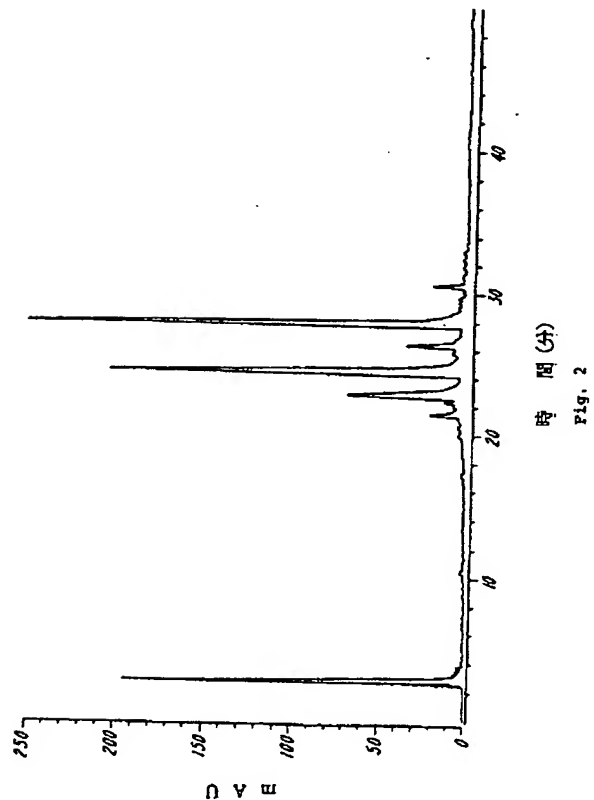
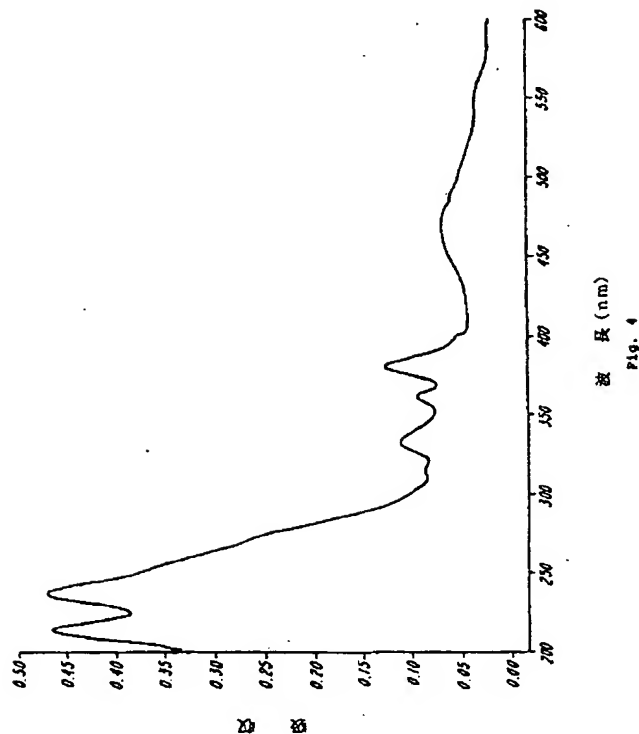
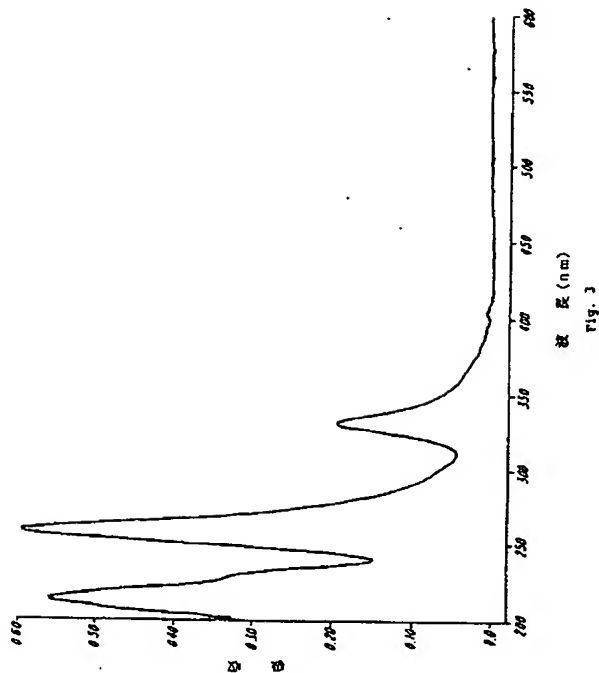


FIG. 1


 時間 (分)
Fig. 2



国際調査報告

International application No.
PCT/US92/04390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (IPC) : C02B 31/00 US CL. : 427/469, 468 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 427/448, 461 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search phase of data base and, where practicable, search (year 1990)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Class of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
X Y	US, A. 5,008,999 (Boreman et al.) 18 April 1991. See column 3, lines 4-36.	1-6, 8-12, 14, 16, 21, 22, 23, 29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144